1884
Lane Medical Library

Ueber den Gerbstoff
der
Castanea vesca.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Magisters der Pharmacie
verfasst und mit Bewilligung
Einer Hochverordneten Medicinischen Facultät der
Kaiserl. Universität zu Dorpat
zur öffentlichen Vertheidigung bestimmt
von

Paul Nass
aus Estland.

Ordentliche Opponenten:
Privatdoc. Mag. **Mandelin.** — Doc. Mag. **Masing.** — Prof. Dr. **Dragendorff.**

Dorpat.
Druck von Wilhelm Just's Buch- & Accidenz-Druckerei.
1884.

Gedruckt mit Genehmigung der medicinischen Facultät.
Dorpat, den 8. October 1884.
(Nr. 455.) Decan Stie

Meinen Eltern

IN LIEBE UND DANKBARKEIT

gewidmet.

Beim Abschluss meiner Studien an hiesiger Universität sage ich allen meinen hochverehrten Lehrern den besten Dank, insbesondere dem Herrn Prof. Dr. ***Dragendorff,*** unter dessen Leitung vorliegende Arbeit entstanden ist.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA40154018_0102

Eines der wichtigeren der in den Handel gebrachten Gerbstoffmaterialien ist das Kastanienextract. In der mir zugänglichen Literatur finden sich vereinzelte, kurze Notizen über dasselbe, jedoch wird nicht einmal erwähnt, ob das Präparat aus Theilen der Edelkastanie (Castanea vesca) oder der Rosskastanie (Aesculus Hippocastanum) bereitet wird. Husemann [1]) notirt in der Literaturangabe über den Gerbstoff der Castanea vesca eine Abhandlung von Rochleder, erschienen im Jahresbericht über Agriculturchemie 1869 p. 187, in welcher nur von Rosskastanie die Rede ist, so dass wohl die Gerbstoffe beider Gewächse für identisch gehalten worden sind.

Nicht selten ist der Gerbstoffgehalt verschiedener Droguen Gegenstand quantitativer Bestimmungen, bei denen man sich in Ermangelung der Kenntniss des den vorhandenen Gerbsäuren zukommenden Wirkungswerthes gegen Chamäleon, Kupferacetat etc. auf die für die Gallusgerbsäure gültigen Bestimmungen bezogen hat. Nun hat aber Günther [2]) in einer kritischen Erörterung der gebräuchlichen Methoden der Gerbstoffbestimmung dargethan, dass keine derselben für alle Arten Gerbstoff

1) Husemann, Pflanzenstoffe. Zweite Aufl. Band I. pag. 439.
2) Pharm. Zeitschrift f. Russland. J. 1870, pag. 161.

gleich empfehlenswerth sei und bei ihnen das angewandte Reagens quantitativ nicht gleich wirke, so dass es unzulässig sei, die für das Tannin gültigen Quantitäts-Verhältnisse ohne Controle auf die übrigen Gerbstoffe anzuwenden.

Um nun eine Grundlage zu einer einigermaassen genauen Werthbestimmung des Kastanienextractes zu schaffen, liegt es vor Allem dem Bearbeiter ob, sich eine möglichst reine Gerbsäure darzustellen und ihr quantitatives Verhalten gegen die hauptsächlichsten Reagentien zu ermitteln.

Im Folgendem berichte ich über eine auf Empfehlung des Herrn Prof. Dragendorff ausgeführte Untersuchung über den Gerbstoff des obenerwähnten käuflichen Kastanienextractes. Das Material wurde dem pharmaceutischen Institut durch Herrn Max Tischbein in Riga freundlichst überlassen, welcher auch späterhin meine aus der Untersuchung gewonnene Vermuthung bestätigte, dass das von ihm eingesandte Kastanienextract aus dem Holze der Edelkastanie bereitet worden sei. Durch ihn erhielt ich auch ein Stück des zur Bereitung angewandten Holzes zu Controleversuchen. Ich erlaube mir, dem genannten Herren für die erwähnten Freundlichkeiten meinen besten Dank auszusprechen.

Darstellung des Kastaniengerbstoffes durch fractionirte Kochsalzfällung und Ausschüttelung mit Essigäther.

Diese Methode ist zuerst von Löwe [1]) mit Erfolg zur Darstellung reiner Gallusgerbsäure angewandt worden. Sie beruht auf der Erfahrung, dass viele Gerbsäuren wenigstens zum Theil aus ihrer wässerigen Lösung durch Kochsalz ausgefällt werden, und dass durch Wiederlösen dieser Niederschläge und Ausschütteln der Lösung mit Essigäther die Gerbstoffe in diesen ganz oder zum Theil übergehen. Essigäther vermag unter den bisher benutzten Lösungsmitteln die Gerbstoffe noch am reinsten zu liefern, und ist es nur zu bedauern, dass die Löslichkeit der meisten in ihm eine ziemlich geringe ist.

Um darüber Aufschluss zu erhalten, ob vielleicht mehr als eine Gerbsäure vorhanden sei, schlug mir Herr Prof. Dragendorff fractionirte Fällungen vermittelst Kochsalz vor. Bei nahezu gleicher Zusammensetzung und gleichem qualitativen Verhalten der Fractionen, resp. ihrer Ausschüttelungen wäre auf eine Gerbsäure zu schliessen gewesen.

Zu einem solchen Vorversuche wurden 400 Grm. Kastanienextract mit gleichviel Wasser verdünnt und mit einem Viertel der zur vollständigen Sättigung nöthigen Menge Kochsalz versetzt. (Das für diese Menge nöthige Kochsalzquantum war

---

1) Zeitsch. f. analyt.-Chemie. Jahrg. 1872, pag. 367.

zuvor zu 180 Grm. ermittelt.) Schon auf Zusatz von Wasser schied sich ein Niederschlag ab, der durch das Kochsalz (45,0) eine bedeutende Vermehrung erfuhr. Die dunkelbraune Farbe der Fällung liess auf einen grossen Gehalt an phlobaphenartigen Körpern und Farbstoffen schliessen, aus welchem Grunde ich diesen Niederschlag nicht weiter benutzt habe. Nach Entfernung desselben durch Filtration versetzte ich die klare Lösung abermals mit 45 Grm. Kochsalz, filtrirte den Niederschlag wiederum ab u. s. w. Auf solche Weise erhielt ich noch 3 Fractionen, die ich mit I. a, II. a u. III. a bezeichne. Diese Präcipitate wurden zur Entfernung des Kochsalzes und der beigemengten Gallussäure so lange der Dialyse unterworfen, bis die äussere Flüssigkeit mit Silbernitrat nur noch eine schwache Reaction gab. Aus der äusseren Flüssigkeit konnte nun durch Concentriren und Ausschütteln mit Aether eine zur Anstellung qualitativer Reactionen genügende Menge Gallussäure erhalten werden.

Die von dem Dialysator genommenen Flüssigkeiten wurden darauf wiederholt mit Essigäther ausgeschüttelt, bis der Aether zuletzt nur noch sehr geringe Mengen Gerbsäure aufnahm. Er wurde nach dem Abheben bei Luftverdünnung, die mit dem Bunsen'schen Saugapparat hergestellt wurde, zum grössten Theil abdestillirt; endlich wurde die zurückbleibende concentrirte Gerbstofflösung in flachen Glasschalen bei 50° — 60° C. zur Trockenheit gebracht. Auf diese Weise erhielt ich weitere drei Producte I. b, II. b und III. b. Leider war die Ausbeute so gering, dass ich nicht von jeder Fraction eine Analyse machen konnte.

Die dialysirten Flüssigkeiten wurden nach dem Ausschütteln durch gelindes Erwärmen von dem beigemengten Essigäther befreit, im Vacuum bis zur Syrupsconsistenz

verdunstet und der Rückstand über Schwefelsäure getrocknet. Die so erhaltenen Rückstände I c, II c u. III c waren bei auffallendem Lichte schwarzbraun, bei durchgehendem rubinroth. Verrieben, lieferten sie ein braunes Pulver, welches beim Verbrennen etwas Asche hinterliess.

Ausserdem stellte ich mir aus der Flüssigkeit, welche mit Kochsalz keinen weiteren Niederschlag gab, durch Ausschütteln mit Essigäther auf angegebene Weise Gerbsäure dar, die ich mit IV bezeichne. Diese war, wie die aus den Dialysatorrückständen auf gleiche Weise gewonnene, von hellbräunlicher Farbe; verrieben, ein helles, ohne Asche verbrennendes Pulver gebend.

Die Trockenbestimmung der dargestellten Producte ist, wo nicht ausdrücklich Anderes bemerkt ist, bei 110° ausgeführt; bei gleicher Temperatur ist auch das zur Elementaranalyse Verwandte getrocknet. Die Analyse wurde mit vorgelegtem Kupferoxyd im Sauerstoffstrom ausgeführt.

Analyse der dialysirten Gerbsäure.

Sie war im Gegensatz zu der ausgeschüttelten Gerbsäure schwieriger verbrennbar. Im Mittel aus zwei Bestimmungen enthielt

Fraction I c:

Feuchtigkeit 6,22%; Asche 2,30%;

1) 0,3964 Grm. gaben 0,7447 CO^2 u. 0,1400 H^2O,

d. i. 52,43% C „ 4,01% H;[1])

---

1) Zur directen Berechnung der C% und H% aus aschehaltiger Substanz habe ich die folgenden Formeln angewendet:

$$C\,\% = \frac{k.\ 2727}{s.\ (100 - a)} \text{ und } H\% = \frac{w.\ 1111}{s \cdot (100 - a)}$$

worin k = Kohlensäure, w = Wasser,

s = Substanz, a = Aschenpct. bedeuten.

Bei aschenfreier Substanz wird a = 0 und kommt man zu den gewohnten Formeln.

2) 0,3507 Grm. gbn. 0,6500 CO^2 „ 0,1200 H^2O,
d. i. 51,73% C „ 3,89% H.

Fraction II c:

Feuchtigkeit 5,62%; Asche 2,42%;

1) 0,3981 Grm. gbn. 0,7445 CO^2 u. 0,1438 H^2O,
d. i. 52,26% C „ 4,11% H^2O;

2) 0,4655 Grm. gbn. 0,8715 CO^2 „ 0,1595 H^2O,
d. i. 52,32% C „ 3,90% H.

Fraction III c:

Feuchtigkeit 7,20%; Asche 2,84%;
0,3095 Grm. gbn. 0,5765 CO^2 „ 0,1075 H^2O,
d. i. 52,28% C „ 3,94% H.

Ausgeschüttelte Gerbsäure.

Sie war leicht verbrennbar und aschenfrei.

Ausschüttelung IV.

0,4340 Grm. gbn. 0,8520 CO^2 „ 0,1800 H^2O,
d. i. 53,53% C „ 4,61% H.

Die vereinigten Ausschüttelungen I b, II b, III b,;
0,3388 Grm. gbn. 0,6740 CO^2 u. 0,1445 H^2O,
d. i. 54,25% C „ 4,74% H.

Wie aus obigen Analysen ersichtlich, stimmen die gefundenen Werthe für die dialysirten, nicht ausgeschüttelten Gerbsäuren befriedigend unter einander überein, dasselbe ist auch bei den ausgeschüttelten Gerbsäuren der Fall. Doch weisen die letzteren einen höheren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt auf, als die ersteren. Dieser Umstand ist auch von Bergholz[1]) bei der Kinogerbsäure beobachtet worden. Ist

---

1) Kinogerbsäure. Dissertation, Dorpat 1884.

derselbe durch mindere Reinheit der dialysirten Gerbsäure bedingt, oder weist er auf 2 Gerbsäuren hin? Da auch ein verschiedenes Verhalten der nach beiden Methoden dargestellten Gerbsäuren bei Bildung der Blei- und Kupfersalze sowie bei der Reduction von Kaliumhypermanganat stattfindet, so möchte ich zunächst noch annehmen, dass ich zwei verschiedene Gerbsäuren aus der Castanea vesca isolirt habe.

Darstellung durch Bleifällung.

Auch vermittelst der Bleifällung gelangte ich zu ähnlichen Resultaten, wie durch die Dialyse, nur dass die Gerbsäure eine bedeutend hellere Farbe besass. Der Gang der Darstellung war folgender: eine wässerige Lösung des Extractes wurde in kleinen Antheilen mit neutralem essigsauren Blei versetzt; die ersteren dunklen und missfarbigen Niederschläge wurden entfernt und nur die darauf folgenden hellen gesammelt, aufs Filtrum gebracht und mit gekochtem destillirten Wasser ausgewaschen. Trotz dieser Vorsicht machte sich eine dunklere Färbung an der Oberfläche bemerkbar. Die noch feuchte Masse wurde mit Wasser angerührt und durch einen starken Schwefelwasserstoffstrom zersetzt; dann das Schwefelblei abfiltrirt und der Schwefelwasserstoff anfangs durch Kohlensäure, später durch Erwärmen verjagt. Die wässerige schwach gelblich gefärbte Lösung wurde darauf im Vacuum bis zur Syrupsconsistenz abdestillirt und der Rest in flachen Glasschalen über Schwefelsäure vollends eingetrocknet. Die bernsteingelbe Masse gab, verrieben ein hellgelbes Pulver, welches beim Trocknen bei 110° bedeutend dunkler wurde. Doch ergaben zwei mit der lufttrockenen Substanz ausgeführte Analysen nur die durch das anwesende Wasser bedingten Pro-

zentunterschiede gegenüber der vollkommen trockenen Substanz, deren Analyse hier folgt.

V. Gerbsäure durch Bleifällung.

Feuchtigkeit 7,93%, Asche 0,77%;

1) 0,3480 Grm. gbn. 0,6570 CO^2 u. 0,1160 H^2O,
d. i. 51,88% C „ 3,74% H;

2) 0,2808 Grm. gbn. 0,5285 CO^2 „ 0,0910 H^2O,
d. i. 51,73% C „ 3,64% H.

Darstellung durch vollständige Fällung mit Kochsalz.

Nach obigen Erfahrungen stellte ich grössere Mengen von ausgeschüttelter, sowie dialysirter Gerbsäure dar.

Eine grössere Menge des Extractes wurde mit der gleichen Menge Wasser versetzt, der sich abscheidende Niederschlag abfiltrirt und zur Untersuchung des in demselben enthaltenen Phlobaphens aufgehoben. Das Filtrat wurde nach Entfernung auch der ersten durch Kochsalz bewirkten Fällung vollends mit diesem gesättigt und die so erhaltene Mischung direct mit Essigäther ausgeschüttelt, solange letzterer noch eine merkliche Färbung annahm. Aus dieser ätherischen Lösung wurde die Gerbsäure, wie schon einmal angegeben, gewonnen. Bemerken muss ich jedoch, dass die Destillationen nicht zu weit auszudehnen sind, weil, wie mir scheint, concentrirte Gerbsäurelösung etwas Essigäther in seine Componenten zersetzt und die frei werdende Essigsäure wiederum auf die Gerbsäure einwirkt. Behufs weiterer Reinigung wurde die Gerbsäure so lange mit destillirtem Wasser versetzt, bis keine weitere Trübung entstand, dann von dem Niederschlage abfiltrirt und concentrirt. Zum Auskrystallisiren der Gallussäure wurde die Lösung darauf an einen kühlen

Ort gebracht, bis sich dieselbe zum grössten Theil abgeschieden hatte. Die letzten Antheile der Gallussäure wurden der Lösung durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether, welcher sehr wenig Gerbstoff löst, entzogen. Sodann wurde die Flüssigkeit unter Anwendung gelinder Wärme eingeengt und über Schwefelsäure im Vacuum eingetrocknet.

Die auf solche Weise erhaltene Gerbsäure löste sich leicht in Wasser und Alkohol, schwieriger in Essigäther, am wenigsten in Aether. Alkaloide wurden durch sie aus wässerigen Lösungen gefällt, Brechweinstein und Leimlösung ebenfalls. Kalk- und Barytwasser lieferten helle bräunliche Niederschläge, Kupferacetat fällte braun, Bleiacetat gelb. Goldchlorid, Silbernitrat und alkalische Kupferlösung wurden reducirt; mit doppeltchromsaurem Kali wurde die Lösung erst dunkel und liess dann einen rothen Niederschlag fallen, Salzsäure entfärbte die Lösung, Eisenchlorid färbte sie blauschwarz, dagegen Cyankalium bräunlich und beim Schütteln lebhaft roth. Bromwasser gab geringe Trübung. — Die Gerbsäure verhält sich also der Gallusgerbsäure ziemlich ähnlich.

VI. Analyse des ausgeschüttelten Präparates.
Feuchtigkeit 7,12%. Aschengehalt 0;

1) 0,4345 Grm. gbn. 0,8500 CO^2 u. 0.1760 H^2O.
d. i. 53,35% C „ 4,50% H;

2) 0,2345 Grm. gbn. 0,4583 CO^2 u. 0,0974 H^2O.
d. i. 53,29% C „ 4,61% H;

3) 0,2035 Grm. gbn. 0,4010 CO^2 u. 0,0823 H^2O;
d. i. 53,73% C „ 4,49% H.

Nach Beendigung der Ausschüttelung wurde der in teigiger Masse hinterbleibende Rückstand durch gelindes Trocknen vom Essigäther befreit, mit Wasser verrieben, dann auf

den Dialysator gebracht und auf vorhin angegebene Weise weiter behandelt. Die erhaltene Gerbsäure zeigte in ihrem Verhalten gegen die bei der ausgeschüttelten Gerbsäure angewandten Reagentien sich dieser gleich, nur dass die erhaltenen Färbungen resp. Fällungen dunkler waren. Auch bei der durch Bleifällung dargestellten Gerbsäure wurde das gleiche Verhalten gegen Reagentien beobachtet. In Bezug anf die Intensität der Färbungen wäre sie aber zwischen die beiden andern Producte zu stellen.

Die dialysirte Gerbsäure habe ich, weil sie in Alkohol nur trübe löslich war und beim Verbrennen ziemlich viel Asche hinterliess, zu reinigen versucht. Zu diesem Zwecke wurde sie in einer reichlichen Menge Alkohol gelöst und mit $^1/_2$ Volum Aether versetzt; im Verlauf von 24 Stunden hatte sich ein Bodensatz abgeschieden, der zum Theil aus anorganischen Substanzen bestand. Nachdem der Aether-Alkohol abdestillirt worden war, wurde der Rückstand mit Wasser aufgenommen und über Schwefelsäure getrocknet. Der Aschengehalt betrug 1,24% gegen 2,14% vor der Reinigung. Sonst ergab sich keine wesentlich andere Zusammensetzung, deshalb habe ich bei weiteren Untersuchungen von der Reinigung abgesehen und die dialysirte Gerbsäure direct verwandt.

VII. Analyse des dialysirten Präparates.
Feuchtigkeit 5,83%; Asche 2,14%;

1) 0,2943 Grm. gbn. 0,5500 CO^2 u. 0,1028 H^2O,
d. i. 52,08% C „ 3,96% H;

2) 0,3240 Grm. gbn. 0,5977 CO^2 „ 0,1129 H^2O,
d. i. 51,41% C „ 3,95% H.

Vergleicht man mit einander das Mittel aus den 3 Analysen (VI) der ausgeschüttelten Gerbsäure, — das Mittel aus

den 7 Analysen (I c, II c, III c und VII) der dialysirten — und das Mittel aus den 2 Analysen (V) der durch Bleifällung gewonnenen, so erhält man

VI[1])		$C^{17}\ H^{18}\ O^{10}$=A.
C 53,46%		53,40%
H 4,54 „		4,71 „
O 42,00 „		41,89 „
I c, II c, III c, u. VII[2])	V.	$C^{17}\ H^{14}\ O^{11}$=B.
C 52,07%	51,80%	51,78%
H 3,97 „	3,68 „	3,55 „
O 43,96 „	44,52 „	14,67 „

Die Formel A weist 1 H^2O mehr auf, als Etti's[3]) Formel für Eichengerbsäure ($C^{17}\ H^{16}\ O^9$) verlangt, die procentische Zusammensetzung der Säure B steht der des Tannins nahe. Möglicher Weise ist die Gerbsäure der zweiten Formel durch Oxydation aus der der ersteren entstanden.

Salze der Kastaniengerbsäure.

Da in der Regel die Blei- und Kupfersalze der Gerbsäuren am haltbarsten sind, so habe ich mich auf die Untersuchung dieser beschränkt.

Das Bleisalz ist nach Löwe's[4]) Methode dargestellt: in überschüssige heisse alkoholische Bleizuckerlösung wurde eine ebenfalls heisse alkoholische Gerbsäurelösung unter stetem

---

1) Die Präparate (IV) und (I b, II b, III b) hatten resp. 53,53% C; 4,61% H; — und 54,25% C; 4,74% H.

2) Die drei Präparate (I c), (II c), (III c) hatten im Mittel 52,23%C; 3,97% H ergeben.

3) C. Etti, Monatssch. Chem. I. 262.

4) Zeitschr. f. anal. Chemie. 1875 pag. 38.

Umrühren eingegossen, einige Zeit auf dem Dampfbade erwärmt, darnach der Niederschlag abfiltrirt und unter Anwendung des Bunsenschen Saugers mit Alkohol ausgewaschen. Hierauf wurde das Präcipitat zwischen Fliesspapier gepresst und erst über Schwefelsäure, sodann bei 100° C getrocknet. Bei der ausgeschüttelten Gerbsäure war das Filtrat etwas gelb gefärbt, bei der Gerbsäure nach den anderen Methoden dagegen klar. Nach vorsichtigem Verbrennen im Tiegel wurde der Inhalt desselben durch Zusatz von salpetersaurem Ammon oxydirt und in einem Hempelschen Ofen bis zum constanten Gewicht geglüht.

VIII. Bleisalz der dialys. Gerbsäure.

Farbe dunkelbraun.

1) 0,1658 Grm. gbn. 0,097 PbO = 58,50%
2) 0,3175 „ „ 0.184 „ = 57,95%
2) 0,2810 „ „ 0,163 „ = 58,01%

Mittel 58,32%.

IX. Bleisalz der durch Bleifällung erhaltenen Gerbsäure.

Farbe etwas heller als beim vorhergehenden.

1) 0,1690 Grm. gbn. 0,0900 PbO = 53,25%
2) 0,3468 „ „ 0,1838 „ = 53,00%
3) 0,1050 „ „ 0,0556 „ = 52,95%

Mittel 53,17%

X. Bleisalz der ausgeschüttelten Gerbsäure.

Farbe bräunlich mit einem Stich ins Bläuliche.

1) 0,2800 Grm. gbn. 0,1770 PbO = 63,21%
2) 0,1500 „ „ 0,0950 „ = 63,33 „
3) 0,2923 „ „ 0,1850 „ = 63,36 „

Mittel 63,30%.

Der Bleioxydgehalt des Salzes der ausgeschüttelten Gerbsäure stimmt mit demjenigen, welchen Lie-

big [1]) unter ähnlichen Bedingungen für das gallusgerbsaure Blei gefunden, nämlich 63,8, 63,7 und 63,0% PbO.

Die anderen Zahlen 58,32% (VIII) und 53,17% (IX) sind ebenfalls bei dem Tannin beobachtet, 53% (van Bijlert) und 58% (Mulder, van Bijlert). Eine Zusammenstellung solcher und noch anderer Zahlen für galläpfelsaures Bleioxyd giebt Strecker [2]).

Zur Darstellung des Kupfersalzes wurden kalte wässerige Lösungen angewandt, weil die Zersetzung hier weniger zu befürchten ist. In eine überschüssige Lösung von neutralem Kupferacetat wurde unter Umrühren eine Gerbsäurelösung hineingegossen, der Niederschlag mit kaltem Wasser ausgewaschen, zwischen Fliesspapier gepresst und bei 95—100° getrocknet. Verbrannt wurden die Rückstände nach der Oxydation mit Salpetersäure und dann bis zum constanten Gewicht geglüht.

XI. Kupfersalz der dialysirten Gerbsäure.

Farbe dunkelbraun.

1)	0,2362 Grm.	gbn.	0,0722 CuO	=	30,57%
2)	0,2760 Grm.	„	0,0845 „	=	30,62 „
3)	0,2442 „	„	0,0760 „		31,12 „

Mittel 30,77%.

XII. Kupfersalz der durch Bleifällung erhaltenen Gerbsäure.

Farbe braun.

1)	0,2785 Grm.	gbn.	0,0860 CuO	=	30,88%
2)	0,2215 „	„	0,0690 „	=	31,15 „

Mittel 31,02%

1) Annal. d. Chem. und Pharm. Bd. XXVI. pag. 128.

2) Annal. d. Chemie uud Pharm. 1854, Neue R. Bd. XIV pag 347.

XIII. Kupfersalz der ausgeschüttelten Gerbsäure.

Farbe wie beim vorhergehenden.

1) 0,2495 Grm. gbn. 0,0910 CuO = 36,47%
2) 0,2000 „ „ 0,0724 „ = 36,20 „
3) 0,2307 „ „ 0,0853 „ = 36,19 „

Mittel 36,29%.

Günther[1]) erhielt für Gallusgerbsäure 38,15—38,45% CuO, während die übrigen von ihm untersuchten Gerbstoffe ganz andere Zahlen gaben.

Zu dem Bleisalz X	mit	63,30% PbO
passt die Formel C^{17} H^{18} O^{10},3 PbO. . .	„	63,65% „
Das entspechende Kupfersalz XIII. . .	„	36,29% CuO
sollte sein . . . C^{17} H^{18} O^{10},3 CuO. . .	„	38,34% „
Besser stimmt 4 (C^{17} H^{18} O^{10}) 11 CuO. .	„	36,31% „
Zu dem Bleisalz IX	„	53,17% PbO
passt die Formel C^{17} H^{14} O^{11},2 PbO . . .	„	53,10% „
Das entsprechende Kupfersalz XII. . . .	„	31,02% CuO
sollte sein . . . C^{17} H^{14} O^{11}, 2 CuO. . .	„	28,69% „
Besser stimmt 4 (C^{17} H^{14} O^{11}), 9 CuO. .	„	31.13% „
Zu dem Bleisalz VIII.	„	58,32% PbO
passt die Formel 4 (C^{17} H^{14} O^{12}), 10 PbO.	„	58,59% „
und für das Kupfersalz XI.	„	30,77% CuO
könnte wieder 4 (C^{17} H^{14} O^{11}) 9 CuO. .	„	31,13% „

gesetzt werden.

Bestimmungen mit Kupferacetat.

Versuche, bestimmte in Lösung gebrachte Gerbsäuremengen durch Kupferacetat wieder zu ermitteln, ergaben sehr ungleiche Resultate.

1) Pharm. Zeitsch. f. Russland. 1870 pag. 226.

Bei gewichtsanalytischer Bestimmung erhielt ich von der ausgeschüttelten Gerbsäure (VI), deren Kupfersalz (XIII) 36,29% CuO enthielt —

1) von 0,5000 Grm. Substanz mit 7,12% Feuchtigkeit,
= 0,4644 rein, statt 0,7289 Salz nur 0,5770 bei 100° getr.,
welche verbr. u. oxydirt hinterliessen 0,2085 CuO.

Es waren Gerbsäure gefällt worden 0,3685 Grm.
und hatten sich der Bestimmung entzogen 0,0959 „

2) von 0,5100 Grm. derselben Substanz
= 0,4737 rein, statt 0,7435 Salz nur 0,5870
mit 0,2200 CuO;
Gerbsäure gefällt 0,3670
nicht gefällt 0,1067.

Die bleigefällte Gerbsäure (V) hatte ein Kupfersalz (XII) mit 31,02% CuO; ich erhielt
1) von 0,3440 Grm. Subst. mit 7,93% Feucht. u. 0,77% Asche,
= 0,3143 rein, statt 0,4556 Salz nun 0,4870
mit 0,1527 CuO
Gerbsäure gefällt 0,3343
also zu viel 0,0200;

2) von 0,4655 Grm. derselben Substanz
= 0,4253 rein, statt 0,6165 Salz nun 0,6200
mit 0,1965 CuO
Gerbsäure gefällt 0,4235
also zu wenig 0,0018. —

Zur Titrirung wurde eine Kupferacetatlösung angewandt, welche in 1 Cc. 0,0039 Grm. Kupferoxyd enthielt. Von derselben wurde so lange zur Gerbsäurelösung zugesetzt, bis keine weitere Trübung mehr wahrzunehmen war.

Von der ausgeschüttelten Gerbsäure (VI) wurden in 100 Cc. Wasser gelöst 0,5 Grm. = 0,4644 reiner Substanz. 10 Cc. dieser Lösung verbrauchten im Mittel aus vier Versuchen 5,54 Cc. Kupferlösung, d. i 0,0213 Grm. Kupferoxyd. Bei 36,29% Kupferoxyd mussten sich 0,0374 Grm. Gerbsäure ergeben, also haben sich 0,0090 Grm. der Bestimmung entzogen.

Von der bleigefällten Gerbsäure (V) wurden in 100 Cc. Wasser gelöst 0,5 Grm. = 0,4560 reiner Substanz. 10 Cc. dieser Lösung verbrauchten im Mittel aus vier Versuchen 4,10 Cc. Kupferlösung, d. i. 0,0160 Grm. Kupferoxyd. Bei 31,02% Kupferoxyd mussten sich 0,0358 Grm. Gerbsäure ergeben, also haben sich 0,0098 Grm. Gerbsäure der Bestimmung entzogen; in beiden Fällen c. 20%.

Titration mit Leimlösung.

Bereitet wurde die Leimlösung durch Auflösen von 5 Grm. reiner, zuvor bei 100° getrockneten Gelatine in 500 Cc. Wasser. Da Kochsalz oder Chlorammonium wegen ihrer die Gerbsäure fällenden Wirkung nicht zugesetzt werden dürfen, so wird nun der Endpunct der Ausfällung schwer erkennbar. Denn Gelatine mit reinem Wasser bewirkt eine opalisirende Trübung, welche einen schwachen Niederschlag, der noch entstehen könnte, verhüllt. Dem entsprechend stammen die bei den folgenden Titrationen verwendeten Mittelwerthe aus je 4 Versuchen, die unter einander wenig übereinstimmen.

Ich bereitete mir Lösungen, die 0,2 Grm. trockner aschenfreier Gerbsäure auf 100 Cc. Wasser enthielten. Bei einem Vorversuch mit ebenso starker Tanninlösung verlangten 10 Cc. derselben an Leimlösung 1,3 Cc., also fällte 1 Grm. Leim = 1,5385 Tannin.

Von der ausgeschüttelten Gerbsäure verbrauchten 10 Cc. Lösung 1,15 Cc. Leimlösung = 0,0115 Grm. Leim, also fällte 1 Grm. Leim = 1,7391 Grm. Gerbsäure.

Von der bleigefällten Gerbsäure verbrauchten 10 Cc. Lösung 1,15 Cc. Leimlösung = 0,0125 Grm. Leim, also fällte 1 Grm. Leim = 1,6000 Grm. Gerbsäure.

Von der dialysirten Gerbsäure verbrauchten 10 Cc. Lösung 0,75 Cc. Leimlösung = 0,0075 Grm. Leim, also fällte 1 Grm. Leim = 2,6666 Grm. Gerbsäure.

Wie ersichtlich, giebt Leim nicht gerade sehr befriedigende Resultate. Auch bei der Tanninbestimmung sind von verschiedenen Autoren sehr abweichende Angaben über die Fällung mit Leim gemacht worden, z. B. fällen 100 Theile Leim nach Günther[1]) 77 Tannin und 171 Sumachgerbsäure; nach Johannson[2]) 162 Tannin, nach meinem Versuch 153 Tannin. Die Qualität der Gelatine möchte ich für solche Differenzen weniger verantwortlich machen, als die Verschiedenheit der Darstellung des Tannins.

Wirkungswerth gegen Kaliumpermanganat.

Die von Monier herrührende, von Löwenthal[3]) vervollkommnete Anwendung des Kaliumpermanganats als volumetrisches Reagens ist von Kathreiner[4]) nach eingehenden Untersuchungen als beste Bestimmungsart für Gerbsäure empfohlen worden. Das Verfahren beruht auf einer Oxydation der Gerbsäure bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure und Indigocarmin. Führt man diese Operation bei genügender Ver-

1) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1870 pag. 230.
2) Inaug.-Diss. Dorpat 1875 pag. 76.
3) Journal f. pract. Pharm. B, 81 pag. 150.
4) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1879 pag. 112.

dünnung der Reagentien aus, so geht deutlich die blaue Färbung der Lösung in Grün, zuletzt in ein Lichtgelb über, welcher Farbenwechsel den Endpunkt der Reaction bezeichnet.

Ich bediente mich einer Lösung von Indigocarmin, die c. 30 Grm. auf ein Liter Wasser enthielt, verdünnter Schwefelsäure (1 : 7), einer Gerbstofflösung von c. 0,2% ; endlich einer Permanganatlösung, von der 10,42 Cc. durch 10 Cc. einer genauen $^1/_{10}$-Normal-Oxalsäurelösung zersetzt wurden, so dass 1 Cc. der ersteren = 0,003037 Grm. Permanganat enthielt. Ferner beanspruchten 10 Cc. Indigolösung 3,45 Cc. Permanganatlösung.

XIV. Ausgeschüttelte Gerbsäure.

Präparat (VI.) mit Feuchtigkeit 7,12% ; Asche 0; 0,2150 Grm. Substanz = 0,1997 rein, in 100 Cc. Wasser gelöst; 10 Cc. dieser Lösung = 0,01997 Grm. Gerbsäure, mit 500 Cc. Wasser, 5 Cc. Schwefelsäure, 10 Cc. Indigolösung verbrauchten nach vier unter einander gut übereinstimmenden Versuchen

im Mittel 9,20 Cc. Perm.
davon der Indigo 3,45 „ „
und die Gerbsäure 5,75 „ = 0,01746 Grm.,

also werden 36,19 Grm. Gerbsäure oxydirt von 31,64 Grm. Permanganat, welche letztere Menge auch 63 Grm. Oxalsäure oxydirt. Councler und Schröder[1]) bestimmten das Aequivalentverhältniss zwischen Tannin und Oxalsäure gegenüber der Oxydation durch Kaliumpermanganat zu 34,25 : 63.

XV. Bleigefällte Gerbsäure.

Präparat (V) mit Feuchtigkeit 7,93% und Asche 0,76% ; 0,2060 Grm. Substanz = 0,1883 rein, in 100 Cc. Wasser gelöst ; — 10 Cc. dieser Lösung = 0,01883 Grm. Gerbsäure,

1) Ber. d. chem. Gesellschaft zu Berlin 13, 1373.

mit 500 Cc. Wasser, 5 Cc. Schwefelsäure. 10 Cc. Indigolösung verbrauchten

im Mittel 8,10 Cc. Perm.
davon der Indigo 3,45 „ „
und die Gerbsäure 4,65 „ = 0,01412 Grm.,

also werden 42,20 Grm. dieser Gerbsäure von 31,64 Grm. Permanganat oxydirt; nach Neubauer [1]) 41,57 Gramm Tannin.

XVI. Dialysirte Gerbsäure.

Präparat (VII) mit Feuchtigkeit 5,83% und Asche 2,14%; 0,2065 Grm. Substanz = 0,1903 rein, in 100 Cc. Wasser gelöst; 10 Cc. dieser Lösung = 0,01903 Grm. Gerbsäure mit 500 Cc. Wasser, 5 Cc. Schwefelsäure, 10 Cc. Indigolösung verbrauchten

im Mittel 7,45 Cc. Perm.
davon der Indigo 3,45 „ „
und die Gerbsäure 4,00 „ = 0,01215 Grm.,

also werden 45,20 Grm. dieser Gerbsäure von 31,64 Grm. Permanganat oxydirt.

Bestimmung des Gerbstoffs im Kastanienholz.

Von dem von Herrn Tischbein mir zugesandten Holz der Edelkastanie wurde ein Theil geraspelt und die Feuchtigkeit desselben im Mittel zu 16,89% gefunden.

6 Grm. der Späne wurden mit heissem Wasser unter sechsmaliger Wiederholung gekocht, jedesmal mindestens eine Viertelstunde lang, und 1 Liter Auszug hergestellt. Die letzten Filtrate gaben keine Reaction auf Gerbstoff mehr, wohl aber färbte sich der unlösliche Theil des Holzes nach beendigtem Ausziehen mit Eisensalz blau. 10 Grm. des Auszuges ent-

1) Fresenius quant. chem. An. Bd. II pag. 624.

hielten die ausgezogenen Stoffe von 0,06 Grm. des Holzes und verbrauchten 4,55 Cc. Permanganatlösung, die zugegebenen 10 Cc. Indigolösung 3,10 Cc. Perm., sodass von Nichtgerbsäure und Gerbsäure 1,45 Cc. beansprucht wurden.

1 Grm. Blösse in 50 Grm. Wasser wurde mit 50 Grm. Auszug unter wiederholtem Schütteln 24 Stunden stehen gelassen, wonach eine Probe des Filtrats keinen Niederschlag mit Leim gab. Vom Filtrat verbrauchten 20 Cc., d. i. 10 Cc. Auszug 3,40 Cc. Perm., die zugegebenen 10 Cc. Indigolösung aber 3,10, sodass 0,39 auf Rechnung der Nichtgerbsäure kommen. Also verbrauchte die Gerbsäure 1,15 Cc. Perm.

Aus diesem Ergebniss der Analyse erhält man nach der Norm der Analyse XIV

$$\frac{1{,}15 \,.\, 0{,}003037 \,.\, 36{,}19 \,.\, 100}{0{,}06 \quad . \quad 31{,}64} = 6{,}66\,\% \text{ Gerbstoff,}$$

nach der Analyse XV

$$\frac{1{,}15 \,.\, 0{,}003037 \,.\, 42{,}20 \,.\, 100}{0{,}06 \quad . \quad 31{,}64} = 7{,}76\,\% \text{ Gerbstoff.}$$

Zersetzung durch verdünnte Säure.

Zur Zersetzung habe ich Wasser mit 2% Schwefelsäure angewandt. Einige Gramme sowohl der dialysirten als auch der ausgeschüttelten Gerbsäure wurden, jede Probe für sich, mit der 20—30 fachen Menge verdünnter Säure in Glasröhren eingeschmolzen und 36 Stunden in siedendem Wasser gehalten. In der erkalteten Flüssigkeit schwammen geringe Mengen einer bräunlichen Substanz, die in Alkohol zum Theil löslich und fast aschenfrei war. Bei der dialysirten Gerbsäure war die Ausscheidung (XVII) viel bedeutender, als bei der ausgeschüttelten (XVIII); es gelang mir nicht, durch längeres Erhitzen die

Ausbeute an Phlobaphen zu steigern. Unter dem Mikroskop waren nur wenige Krystalle im Niederschlage erkennbar, nach ihrer Form konnten sie der Ellagsäure angehören. Dieser Niederschlag wurde nun abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und ohne weitere Reinigung analysirt, die abfiltrirten gefärbten Flüssigkeiten aber zur weiteren Untersuchung aufgehoben.

Durch Kochen der ausgeschüttelten Gerbsäure in alkoholischer Lösung mit verdünnter Salzsäure konnte ich nur eine tief braunrothe Lösung, aber keinen nennenswerthen Niederschlag erhalten. Es ist möglich, dass eine Aetherificirung des Gerbstoffes auf diese Weise stattfindet. Auch mit 5% Schwefelsäure konnten die phlobaphenartigen Ausscheidungen nicht vermehrt werden und es hat somit den Anschein, dass die Zersetzung keine einfache, unter Wasserabspaltung sich vollziehende ist, welche Ansicht durch die, alkalische Kupferlösung reducirende Substanz und die Gallussäure, welche hierbei auftreten, bestätigt wird.

XVII. Ausscheidung der dialys. Gerbsäure.

1) 0,3095 Grm. gbn. 0,6240 CO^2 u. 0,0970 H^2O,
d. i. 54,98% C „ 3,48% H;
2) 0,2240 Grm. gbn. 0,4480 CO^2 „ 0,0690 H^2O,
d. i. 54,54% C „ 3,42% H.
Mittel 54,76% C u. 3,45% H.

XVIII. Ausscheidung der ausgeschütt. Gerbsäure.

0,4725 Grm. gbn. 0,9510 CO^2 u. 0,1740 H^2O,
d. i. 54,77% C „ 4,08% H.

Zur Vergleichung habe ich das im Extracte vorhandene phlobaphenartige Zersetzungsproduct untersucht. Behufs Gewinnung wurde der Bodensatz abgetrennt, mit dem bei der Darstellung der ausgeschüttelten Gerbsäure aufgehobe-

nen Ausscheidungsproduct vermischt und so lange mit reinem Wasser ausgewaschen, bis letzteres farblos ablief. Der Rückstand wurde darauf mit verdünntem Ammoniak (1:8) behandelt und aus der filtrirten Lösung das Plobaphen durch verdünnte Salzsäure präcipitirt. Durch erneutes Auflösen, Fällen und Auswaschen kann dasselbe weiter gereinigt werden. Getrocknet bildet es eine schwer verreibliche Masse von dunkelbrauner Farbe, beim Verbrennen keinen nennenswerthen Rückstand von Asche gebend. In Alkohol und Wasser ist das getrocknete Phlobaphen ganz unlöslich.

XIX. Das Plobaphen des Extractes.

1) 0,2240 Grm. gbn. 0,4425 CO^2 u. 0,0810 H^2O
d. i. 53,87% C „ 4,02% H;
2) 0,3070 Grm. gbn. 0,6100 CO^2 „ 0,1150 H^2O
d. i. 54,19% C „ 4,16% H.
Mittel 54,03% C u. 4,10% H.

Der gefundenen Zusammensetzung der Phlobaphene:

	XVII	XVIII	XIX	2A—H^2O	B—H^2O
C	54,76	54,77	54,03	54,69	54,26
H	3,45	4,08	4,10	4,56	3,19
O	41,79	41,15	41,87	40,75	42,55

nähern sich noch am meisten die der angeführten Formeln.

Untersuchung der vom Phlobaphen abfiltrirten Flüssigkeit.

In allen Fällen liessen sich deutlich wahrnehmbare Mengen von Gallussäure durch Ausschütteln mit Aether gewinnen, wenn auch in einer zur Elementaranalyse ungenügenden Quantität. Nachdem Nichts mehr ausgeschüttelt werden konnte, wurde der rückständige Aether durch Erwärmen verjagt und die Flüssigkeit auf etwa abgespaltenen Zucker untersucht.

Ich verfuhr anfangs so, dass ich nach Fortschaffung der Schwefelsäure durch Baryumcarbonat die Flüssigkeit mit

Thierkohle entfärbte und die Lösung mit Fehling'scher Solution prüfte. Indessen überzeugte ich mich, dass alle durch Bleiessig fällbaren Substanzen fortgeschafft waren und dass diese an und für sich alkalische Kupferlösung reduciren können. Deshalb habe ich auch nach Zusatz von Baryumcarbonat die Flüssigkeit durch Bleiessig ausgefällt, sodann durch Schwefelwasserstoff den Bleiüberschuss fortgenommen, aus der filtrirten völlig klaren Lösung durch Kohlensäure und Erwärmen den Schwefelwasserstoff vertrieben. Die Flüssigkeit hinterliess nach dem Abdampfen einen geringen gelblichen Rückstand. Besser ersetzt man das Baryumcarbonat durch frisch gefälltes kohlensaures Blei, welches zugleich die fremden Substanzen fällt.

Immer erhielt ich eine geringe Menge alkalische Kupferlösung reducirender Substanz. Zur weiteren Prüfung brachte ich dieselbe unter Hefezusatz in ein Eudiometer, um eventuell die Kohlensäure-Entwickelung zu beobachten. Bei der ausgeschüttelten Gerbsäure fand sie nicht statt, dagegen in geringem Maasse bei der dialysirten und der durch Bleifällung gewonnenen. Also liefert die reine, durch Essigäther ausgeschüttelte Kastaniengerbsäure keinen Zucker und dürfte die geringe Kohlensäure-Entwickelung durch Gährung bei den durch Dialyse oder Bleifällung dargestellten Producten durch die Methoden bedingt sein, die keine reine Gerbsäure zu geben im Stande sind.

Zersetzung durch Alkalien.

Wird der Gerbstoff mit der vierfachen Menge Kalihydrat geschmolzen, so findet eine reichliche Wasserstoffentwickelung statt. Zweckmässig führt man dieses in einem geräumigen Silbertiegel aus und erhitzt nach und nach, um das Ueber-

schäumen zu verhüten. Ist die Schmelzung nun in geeigneter Weise zu Ende geführt, so wird die Abkühlung des Inhaltes durch Eintauchen in kaltes Wasser beschleunigt, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure in geringem Ueberschuss versetzt und die klar filtrirte Flüssigkeit zu wiederholten Malen mit Aether ausgeschüttelt. Derselbe löste ausser einem krystallisirenden Producte noch eine gelbe amorphe Masse. Durch nochmaliges Auflösen und Ausschütteln konnte der Rückstand gereinigt werden. Um das etwa entstandene Phloroglucin zu isoliren, fällte ich die wässrige Lösung mit Bleiessig, filtrirte den Niederschlag ab und untersuchte die Flüssigkeit. Mit Schwefelwasserstoff entbleit und durch Erwärmen vom überschüssigen H^2S befreit, gab sie keinen auf Phloroglucin reagirenden Rückstand.

Der Niederschlag wurde ebenfalls durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelblei, sowie der Schwefelwasserstoff entfernt und die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieben Krystalle, deren Reactionen vollkommen mit denen der Protocatechusäure übereinstimmten, denn mit Eisenchlorid wurden sie grün, mit ganz verdünnter Sodalösung blau, mit überschüssig angewandter violettroth, im durchfallenden Lichte prachtvoll dunkelroth gefärbt. Salzsäure färbte gelb, Natronlauge dunkelbraun, Kupferlösung und Goldchlorid wurden reducirt. Bei Schmelzung des aus dem Extracte gewonnenen Phlobaphens mit Kalihydrat konnte ebenfalls Protocatechusäure nachgewiesen werden.

In der Voraussetzung, dass bei der Schmelzung Phloroglucin zersetzt worden sein könnte, wandte ich für eine andere Portion des Gerbstoffs eine auch von Raabe [1]) benutzte

1) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1880 pag. 589.

Methode an, welche den Vorzug hat, dass man die Umsetzungsproducte in grösserer Reinheit erhält.

Der Gerbstoff wurde mit Kalilauge eingedampft, bis die Masse anfing breiig zu werden. Darauf wurde sie mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt und auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Der Salzrükstand wurde mit Alkohol ausgezogen und letzterer abdestillirt. Aus dem Destillationsrückstande wurde die Protocatechusäure auf oben angegebene Weise abgetrennt, aber auch nun war Phloroglucin nicht nachweisbar.

Analyse der bei der Darstellung der Gerbsäure gewonnenen Nebenproducte.

Bei der Reinigung der durch Essigäther ausgeschüttelten Gerbsäure gewann ich, wie erwähnt, ziemlich viel kystallisirbare Substanz (XXI), welche in kochendem Wasser und Alkohol löslich war und eine geringe Quantität eines gelben Pulvers (XX), die in den genannten Lösungsmitteln sich nicht löste.

Dieses letztere löste sich leicht in Kalilauge mit gelber Farbe, in concentrirter Schwefelsäure unter Dunkelfärbung derselben und es konnten hieraus durch Wasser kleine Krystalle ausgefällt werden. Mit Eisenchloridlösung wurde die Substanz grün, beim Stehen an der Luft dunkler. Alles dies sind Reactionen der Ellagsäure.

XX. Analyse der bei 120° getrockneten Substanz.

0,4810 Grm. gbn. 0,9830 CO^2 u. 0,0160 H^2O,

d. i. 55,73% C „ 2,68% H.

Es sind dies Zahlen, welche mit denen der „wasserstoffreicheren Ellagsäure" Fridolins [1]) übereinstimmen (C = 55,44%; H = 2,65%).

1) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1884 pag. 399.

Die ersterwähnte krystallinische Substanz war stark lichtbrechend und zeigte unter dem Mikroskop prächtig ausgebildete säulen- und eisblumenartige Gebilde. Sie löste sich, wie gesagt, leicht in Alkohol und heissem Wasser, schwieriger im kalten. Mit Eisenchlorid färbte sich die wässerige Lösung violett; alkalische Kupferlösung und Silbernitrat wurden reducirt, dagegen Leim nicht gefällt. Cyankalium färbte die Lösung beim Schütteln intensiv roth. Beim Erhitzen lieferten die Krystalle ein schönes Sublimat und eine nicht flüchtige schwarze Substanz ähnlich der Gallussäure. Das Sublimat gab die Reactionen der Pyrogallussäure: es löste sich leicht in Alkohol, Wasser und Aether, die wässerige Lösung reducirte Goldchlorid, färbte schwefelsaures Eisenoxyduloxyd blauschwarz u. gab mit Kalkwasser vorübergehend eine violett-röthliche Färbung.

Der Versuch, die Krystalle der Gallussäure von der beigemengten Gerbsäure durch Lösen in Wasser, Digeriren mit Thierkohle und wiederholte Krystallisation zu befreien, hatte keinen rechten Erfolg; bei der Analyse fiel der Wasserstoff- und Kohlenstoffgehalt zu hoch aus.

XXI. Analyse der bei 120° getrockneten Substanz.

1) 0,1960 Grm. gbn. 0,3600 CO^2 u. 0,0700 H^2O,
d. i. 50,09% C „ 3,96% H.

2) 0,3020 Grm. gbn. 0,5600 C^4O u. 0,1125 H^2O,
d. i. 50,57% C „ 4,15% H.

Mittel, vergl. mit Gallussäure:

C	50,37%	49,48%
H	4,07%	3,65%
O	47,56%	46,86%.

Günther [1]) bezeichnet ein ähnliches wasserstoffreiches Spaltungsproduct der Myrobalanengerbsäure als Hydrogallus-

1) A. a. O. pag. 25.

säure. Hier dürfte der höhere Wasserstoffgehalt, der zugleich mit einem höheren Kohlenstoffgehalt auftritt, durch eine kleine Beimengung von Gerbstoff zu erklären sein.

Anhang: über Rosskastaniengerbsäure.

Da oft durch die vulgären Benennungen der Naturproducte die Vorstellungen über diese irre geführt werden, so erscheint der Anschluss einer Untersuchung der Rosskastaniengerbsäure geboten. Ich habe mich bei derselben an die im Vorhergehenden angewandten Methoden gehalten, um so eine möglichst genaue Vergleichung mit den Gerbsäuren der Edelkastanie zu gewinnen. Rochleder [1]) hat sich bei seinen Arbeiten über die Rosskastaniengerbsäure wohl nur der Bleifällung bedient; jedenfalls hat er seine Darstellungsweise nicht angegeben. Bei meinen Untersuchungen fand ich, dass die von mir durch Ausschütteln dargestellte Gerbsäure in ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften mit der von ihm dargestellten Gerbsäure völlig übereinstimmte.

Aus dem hiesigen botanischen Garten erhaltene Rosskastanienrinde jüngerer Zweige wurde im frischen Zustande zwei Mal mit destillirtem Wasser auf dem Dampfbade ausgezogen und die vereinigten filtrirten Auszüge durch Eindampfen zur Extractconsistenz gebracht. Mit der dreifachen Menge 90%-igen Alcohols versetzt, schieden die Auszüge einen reichlichen Niederschlag aus, welcher abfiltrirt werden konnte. Von der filtrirten Flüssigkeit wurde der Alcohol durch Destillation entfernt und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Zu demselben setzte ich nun eine kleine Portion Kochsalz, um den grössten Theil des Farbstoffes zu entfernen, filtrirte und

1) Chem. Centralblatt 1867, pag. 513.

fügte bis zur vollständigen Sättigung Kochsalz hinzu. Aus dieser Mischung wurde der Gerbstoff durch Essigäther ausgeschüttelt und in früher angegebener Weise gereinigt.

Die auf diese Weise erhaltene Gerbsäure stellte ein gelbes leicht in Alcohol und Wasser, schwer in Aether lösliches Pulver dar. Mit Eisenchlorid gab sie eine intensiv grüne Färbung, bei Gegenwart eines Alkalis aber eine violette. Sie fällte Leim- und Alkaloidlösungen, Cyankalium färbte sie bräunlich, beim Schütteln trat keine Veränderung ein, Bromwasser gab einen starken Niederschlag, Kupfersalze und doppelt chromsaures Kali bewirkten braune Niederschläge; Quecksilberoxydulnitrat, alkalische Kupferlösung und Silbernitrat wurden reducirt; Bleizucker gab einen gelben Niederschlag, Salzsäure eine gelbliche Lösung, beim Kochen roth werdend, Kalilauge eine braune Mischung, Brechweinsteinlösung wurde nicht gefällt. Das Präparat war ohne Aschenrückstand verbrennbar. Analyse:

1) 0,2835 Grm. gbn. 0,6135 CO^2 u. 0,1190 H^2O,
d. i. 59,01% C. „ 4,66% H;
2) 0,3765 Grm. gbn. 0,8130 CO^2 „ 0,1620 H^2O,
58,89% C „ 4,78% H.

Mittel d. Formel $C^{26}H^{24}O^{12}$ entsprechend

C	58,95%	59,09%
H	4,72 „	4,55 „
O	36,33 „	36,36 „

Auf mein Präparat passt also obige Formel Rochleders.

Salze der Rosskastaniengerbsäure.

Das Bleisalz wurde durch Fällen in heisser weingeistiger Lösung bei Gegenwart von überschüssigem Bleizucker genau so dargestellt, wie bei der Kastaniengerbsäure angegeben. Es war von rein gelber Farbe und wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.

1) 0,1540 Grm. gbn. 0,0835 Pbo = 54,22%
2) 0,1525 „ „ 0,0815 „ = 53,44%,
Mittel 53,83%

Das Kupfersalz wurde gleichfalls, wie das der Kastaniengerbsäure durch Fällen mit kalten wässerigen Lösungen erhalten. Nur konnte Kupferacetat nicht im Ueberschuss angewandt werden, weil das gebildete gerbsaure Kupfersalz sich zum Theil im denselben mit grüner Farbe löste. Aus dieser Lösung schied sich später ein namhafter Bodensatz ab. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab einen bedeutend geringeren Kupferoxydgehalt, als bei der Gerbsäure (XIII) der Castanea vesca:

1) 0,1587 Grm. gbn. 0,0282 CuO = 17,77%
2) 0,1660 „ „ 0,0300 „ = 18,07%
Mittel 17,92%

Spaltung durch verdünnte Säure.

Mit zweiprocentiger Schwefelsäure in ein Glasrohr eingeschmolzen und 36 Stunden im kochenden Dampfbade gelassen, zersetzte sich die Gerbsäure fast vollständig. In der rosa gefärbten Flüssigkeit schwamm ein cochenillefarbenes Zersetzungsproduct umher, dessen Menge nicht viel geringer war als die Menge der angewandten Gerbsäure. Dieses Phlobaphen wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen und es ergab die Analyse:

1) 0,2128 Grm. gbn. 0,4870 CO^2 u. 0,0850 H^2O,
d. i. 62,41% C „ 4,44% H;
2) 0,2710 Grm. gbn. 0,6190 CO^2 „ 0,1050 H^2O,
d. i. 62,28% C „ 4,30% H.

Mittel d. F. $C^{26}H^{24}O^{12}$ — $1^1/_2$ H^2O entsprechend:

C.	62,35%	62,28%
H.	4,35 „	4,19 „
O.	33,30 „	33,53 „

Rochleder nimmt an, dass je nach Einwirkung der Säure die Phlobaphenbildung unter Austritt von 1, $1^1/_2$ oder 2 Molekülen Wasser stattfindet.

In der vom obigen Phlobaphen abfiltrirten Flüssigkeit konnte durch Ausschütteln mit Aether keine Gallussäure nachgewiesen werden; auch nicht bei einer Portion dialysirter Gerbsäure der Rosskastanie, die ich auf gleiche Weise zersetzt hatte. Bei dieser war das Phlobaphen von nicht so lebhafter Farbe.

Um festzustellen, ob bei der Spaltung Zucker entstehe, verfuhr ich wie bei der Gerbsäure der Castanea vesca. Nach successiver Behandlung mit Bleicarbonat, Bleiessig, Schwefelwasserstoff und Thierkohle resultirte eine klare Flüssigkeit, die beim Kochen Fehlingsche Lösung reducirte, ins Eudiometer gebracht, auf Hefezusatz keine Kohlensäure entwickelte, was wieder in geringem Masse bei der dialysirten stattfand. Wenn ich auch für die ausgeschüttelte Rosskastaniengerbsäure eine Zucker-Abspaltung in Abrede stellen muss, so bleibt doch die Frage offen, ob in der geringen Menge gährungsunfähiger Substanz nicht etwa ein mannitartiger Körper vorliegt. [1])

Resumé.

Das käufliche Kastanienextract, dessen Gerbsäuren in Vorstehendem besprochen worden sind, wird aus dem Holz der Edelkastanie bereitet, in welchem ich bei einer von mir vorgenommenen Bestimmung den Gerbsäuregehalt zu 6,66% bez. zu 7,76% des lufttrockenen Holzes fand. Das Extract enthält ausser seinen Gerbsäuren noch denselben nahestehende

1) Hlasiwetz. Chem. Centralblatt 1867 pag. 478.

Zersetzungsproducte: Phlobaphen, Gallussäure und eine der Ellagsäure ähnliche Substanz. Ausser nach der älteren Methode durch Bleifällung wurde der Gerbstoff noch durch Dialyse des durch Kochsalz erhaltenen Niederschlages und auch durch Ausschütteln desselben Niederschlages durch Essigäther dargestellt.

Die durch Essigäther ausgeschüttelte Säure war immer aschenfrei, ich möchte sie als rein bezeichnen, während die bleigefällte und die dialysirte einen wechselnden Aschengehalt bis nahezu 3% hatten. Die dialysirte Säure war ausserdem durch die bräunliche Färbung von dem gelben Product der anderen Methoden unterschieden.

Die fractionirte Fällung mit Kochsalz hat keine wesentlichen Differenzen in der procentischen Zusammensetzung der so gesonderten Antheile des Gerbstoffes ergeben, dagegen traten dieselben bei den Säuren verschiedener Darstellung auf, und zwar in Zahlen, wie sie sich auch bei den Untersuchungen anderer Gerbsäuren eingestellt haben.

Durch die Formeln $C^{17}\ H^{18}\ O^{10}$ für die ausgeschüttelte und $C^{17}\ H^{14}\ O^{11}$ für die bleigefällte und die dialysirte können die Unterschiede in der Zusammensetzung angedeutet werden. Mit beiden Producten verbinden sich die Oxyde (des Bleies und des Kupfers) in verschiedenem Verhältniss: für die Salze der ersteren Säure fand ich — summarisch angegeben — das Verhältniss $1:3$, für die der andern $1:2$ und $1:2^1/_2$.

Es könnte die sauerstoffreichere Säure durch Oxydation unter Wasseraustritt aus der andern hervorgegangen sei, welche wieder H^2O mehr hat, als die von Etti beschriebene Eichengerbsäure. Die sauerstoffreichere Säure hat gleichen Procentgehalt mit der Gallusgerbsäure; auch die schwankende Zusammensetzung der Salze und die qualitativen Reactionen, wie sie bei der Gallusgerbsäure beobachtet wurden, finden sich hier wieder.

Die Kupfersalze der von mir untersuchten Gerbsäuren stellen ein amorphes braunes Pulver dar; sie sind zu keiner quantitativen Bestimmung, — weder gewichts- noch maassanalytischen — zu verwenden, da der von abgewogenen Mengen Gerbstoff erhaltene Niederschlag nicht die ganze Menge desselben wiedergiebt und ein Theil des Niederschlags beim Auswaschen in Lösung geht.

Am liebsten würde ich die quantitative Bestimmung durch Oxydation mit Kaliumhypermanganat ausführen. Aber der Unterschied der beiden Gerbsäuren tritt auch in der Zersetzung durch Uebermangansäure hervor, indem die ausgeschüttelte mehr Sauerstoff verbraucht, als die durch Dialyse oder Bleifällung dargestellte. Will man im Kastanienextract mittelst Titriren mit Kaliumhypermanganat den Gerbstoff ermitteln, so wird man sich daran erinnern dürfen, dass die ersterwähnte Gerbsäure in ihm in geringerer Menge vorkommt und bei Berechnung der Analyse den Wirkungswerth der letzterwähnten Gerbsäure und zwar der bleigefällten zu Grunde legen.

Die ausgeschüttette Gerbsäure liefert ferner weniger Phlobaphen, als die dialysirte. Beim Schmelzen mit Kalihydrat erhält man aus beiden Protocatechusäure.

Die qualitativen Reactionen bei den Castanea-Gerbsäuren (C) sind einander gleich; diese Säuren weisen gegenüber der Aesculus-Gerbsäure (Ae) folgende Unterschiede auf:

1, Brechweinstein fällt nur die C.

2, Bromwasser fällt die Ae, trübt nur die C.

3, Eisenchorid fällt die C blauschwarz, Ae aber grün.

4, Cyankalium färbt die C bräunlich, beim Schütteln lebhaft roth, die Ae bräunlich in gleicher Nüance ohne Farbenveränderung in Roth.

5, Das Kupfersalz des C ist im Ueberschuss des Fällungsmittels schwerlöslich; das Salz der Ae ist im grösserem Ueberschuss leichter löslich.

6, Die C giebt bei der Zersetzung durch verdünnte Säure Phlobaphen von Humusfarbe, je nach der Darstellung in ungleicher Menge, aber immer nur wenig; die Ae geht fast ganz in Phlobaphen von characteristisch cochenillerother Farbe über.

7, Die C giebt bei der Zersetzung durch Alkali kein Phloroglucin, wie es die Ae thut, beide aber geben Protocatechusäure.

Thesen.

1. Die grössere oder geringere Neigung zur Phlobaphenbildung bestimmt den technischen Character der Gerbsäuren.

2. Salpersäurehaltiges Waschwasser verhindert nicht sondern vermindert nur die Zersetzung des basischen Bismuthnitrats.

3. Der qualitative Nachweis des Harnzuckers mit Bismuthnitrat ist unzuverlässig.

4. Die Isocyanide haben zweiwerthigen Kohlenstoff.

5. Die Anwendung narkotischer Extracte ist unwissenschaftlich.

6. Die Pharmacie hat ihre eigentliche Bedeutung nicht in der Pharmacie.

7. Vererbung und Anpassung sind nicht mechanische Gesetze.